

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 198 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112074.5**

(22) Anmeldetag: **28.07.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 69/712, C07C 69/716,
A01N 39/02, C07D 215/26,
A01N 43/42, C07C 323/62,
C07D 263/58, C07D 239/34,
A01N 43/54, C07C 67/31**

(30) Priorität: **01.08.92 DE 4225493**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.94 Patentblatt 94/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 64
D-65929 Frankfurt(DE)**

(72) Erfinder: **Holdgrün, Xenia, Dr.
Hasenpfad 1-3
D-65830 Kriftel/Taunus(DE)
Erfinder: Willms, Lothar, Dr.
Lindenstrasse 17
D-56204 Hillscheid(DE)
Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.
Doerner Strasse 53d
D-63456 Hanau(DE)
Erfinder: Trinks, Klaus, Dr.
Wingertstrasse 22
D-65439 Flörsheim am Main(DE)
Erfinder: Bleringer, Hermann, Dr.
Elchenweg 26
D-65817 Eppstein/Ts.(DE)**

(54) **Substituierte (Hetero-)Arylverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener.**

(57) Verbindungen der Formel I und deren Salze, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Safener zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

EP 0 582 198 A2

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Viele Herbizide sind nicht voll verträglich (selektiv) mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, wie Mais, Reis oder Getreide, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb manchmal überhaupt nicht oder nur in solch geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit gegen die Schädipflanzen nicht gewährleistet ist. So können beispielsweise viele Herbizide der weiter unten genannten Stoffklassen (A) nicht ausreichend selektiv in Mais, Reis oder in Getreide eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation von Herbiziden treten phytotoxische Nebenwirkungen an den Kulturpflanzen auf, und es ist wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu vermeiden oder zu verringern.

Es ist bereits bekannt, Herbizide in Kombination mit Verbindungen einzusetzen, welche die Phytotoxizität der Herbizide bei Kulturpflanzen reduzieren, ohne die herbizide Wirkung gegen die Schädipflanzen 15 entsprechend zu reduzieren. Solche Kombinationspartner werden "Safener" oder "Antidots" genannt.

Aus EP-A-31 938 ist die Verwendung von Aryloxycarbonsäurenitrilen und Aryloxycarbonsäureamidoximen als Safener für Herbizide aus der Reihe der Phenoxyphenoxycarbonsäureester, Chloracetanilide und Dimedon-derivate bekannt, in EP-A-170 906 werden unter anderem Phenoxy-carbonsäureoximester und in EP-A-154 153 Aryloxy-Verbindungen als Safener für Phenoxyphenoxy- sowie Heteroaryloxyphenoxy-herbizide beschrieben.

In EP-A-112 799 werden 4-Chlorphenoxy- sowie 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure als Safener für 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäurepropargylester genannt.

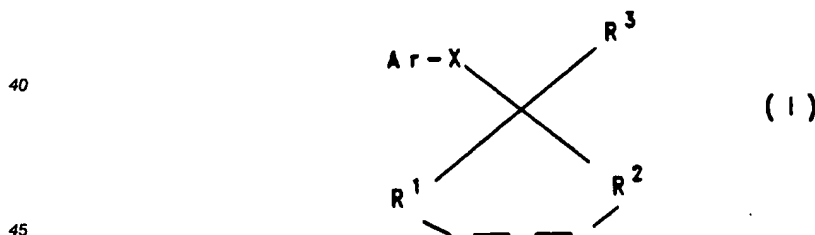
25 EP-A-293 062 beschreibt die Verwendung von Aryloxy-Verbindungen als Safener für Cyclohexandionherbizide und EP-A-88 066 die Verwendung von 3,5-Bis-(trifluormethy)-phenoxy-carbonsäurederivaten als Safener, insbesondere für Acetamide, speziell für Triallate.

In EP-A-86750 werden Chinolin-8-oxy-alkancarbonsäurenitrile und -amidoxime als Safener für Phenoxyphenoxyalkancarbonsäureester und Sulfonylharnstoffe beschrieben. Aus EP-A 94349 ist die Verwendung entsprechender Carbonsäureester als Safener für Herbizide aus verschiedenen Strukturklassen bekannt.

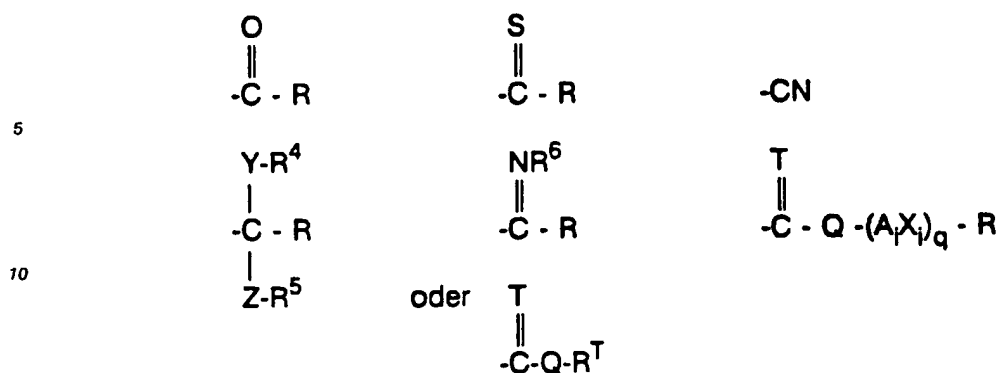
30 Aus DE-2637886 ist bereits die Verwendung von 3-Pyridyloxy-alkanamiden als Safener für Herbizide aus der Triazin-, Carbamat- und Haloacetanilid-Reihe bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise eine Gruppe von Aryl- und Heteroarylderivaten der nachstehenden Formel I hervorragend dazu eignet, Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, insbesondere Herbiziden, zu schützen.

35 Aryl- und Heteroaryl-derivate, welche zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien geeignet sind, entsprechen der Formel I,



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Reste der Formel



15 worin R, R^T, R⁴, R⁵, R⁶, Y, T, Z, Q, A₁, X₁, q wie weiter unten definiert sind, oder R¹ und R² miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel



20 worin
 Q¹, Q² unabhängig voneinander wie Q definiert sind und
 D eine divalente Gruppe der Formel CR'R'' oder C=O, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,
 25 R³ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder C₃-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder SiR^aR^bR^c, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder einen Rest der Formel Ar'X', worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,
 30 X O, S, NH-NH oder NR^d, wobei R^d analog R⁴ definiert ist, oder -CH₂O-, -CH₂S-, -CH(Ar)O- oder -CH(Ar)S-
 35 Ar einen aromatischen Rest, z. B. einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylrest, vorzugsweise einen carbocyclischen oder carbobicyclischen Rest der Formel



50 (U) worin für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C₁-C₈-Haloalkyl, C₁-C₈-Haloalkoxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₁-C₈-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino und C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl substituiert ist, und

		vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, C ₁ -C ₆ -Haloalkyl, wie Trifluormethyl, C ₁ -C ₆ -Haloalkoxy, wie Difluormethoxy, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkylthio, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfonyl, Nitro, Amino, (C ₁ -C ₂ -Alkyl)-amino, Di-(C ₁ -C ₂ -alkyl)-amino oder Cyano bedeuten, und
5	o p oder Ar	eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, ist und eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, ist, einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise ein bis drei der genannten Reste U substituiert ist,
10	R	Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und mit gegebenenfalls einer oder mehreren funktionellen Gruppen, beispielsweise R einen Rest Wasserstoff, C ₁ -C ₁₈ -Alkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyl oder C ₂ -C ₈ -Alkynyl, Heterocycl, Phenyl oder Heteroaryl,
15		wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C ₁ -C ₈ -Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C ₁ -C ₈ -Haloalkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyloxy, C ₂ -C ₈ -Alkinyloxy, C ₁ -C ₈ -Haloalkoxy, C ₁ -C ₈ -Alkylthio, C ₂ -C ₈ -Alkenylthio, C ₂ -C ₈ -Alkynylthio, C ₃ -C ₇ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₇ -Cycloalkoxy, Reste der Formeln -NR [*] R ^{**} und -CO-NR [*] R ^{**} und -O-CO-NR [*] R ^{**} , wobei R [*] und R ^{**} in den letztgenannten 3
20		Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₂ -C ₈ -Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocycl, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C ₁ -C ₄ -Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, sowie (C ₁ -C ₈ -Alkoxy)-carbonyl, (C ₁ -C ₈ -Alkoxy)-thiocarbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkenyloxy)-carbonyl, (C ₁ -C ₈ -Alkylthio)-carbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkenylthio)-carbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkynylthio)-carbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkinyloxy)-carbonyl, Formyl, (C ₁ -C ₈ -Alkyl)-carbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkenyl)-carbonyl, (C ₂ -C ₈ -Alkynyl)-carbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkylimino, C ₁ -C ₄ -Alkoxyimino, (C ₁ -C ₆ -Alkyl)-carbonylamino, (C ₂ -C ₈ -Alkenyl)-carbonylamino, (C ₂ -C ₈ -Alkynyl)-carbonylamino, (C ₁ -C ₈ -Alkoxy)-carbonylamino, (C ₂ -C ₈ -Alkenyloxy)-carbonylamino, (C ₂ -C ₈ -Alkinyloxy)-carbonylamino, (C ₁ -C ₈ -Alkyl)-amino-carbonylamino, (C ₁ -C ₆ -Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO ₂ , C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C ₂ -C ₆ -Alkenyl)-carbonyloxy, (C ₂ -C ₆ -Alkynyl)-carbonyloxy, (C ₁ -C ₈ -Alkoxy)-carbonyloxy, (C ₂ -C ₈ -Alkenyloxy)-carbonyloxy, (C ₂ -C ₈ -Alkinyloxy)-carbonyloxy, C ₁ -C ₈ -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C ₁ -C ₆ -alkoxy, Phenyl-(C ₁ -C ₆ -alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C ₁ -C ₆ -alkoxy, Phenoxy-(C ₁ -C ₆ -alkoxy)-carbonyl, Phenoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C ₁ -C ₆ -alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C ₁ -C ₆ -alkyl)-carbonyloxy, wobei die letztgenannten 11
25		Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Haloalkyl, C ₁ -C ₄ -Haloalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR ³ ₃ , -O-SiR ³ ₃ , (R ³) ₃ Si-C ₁ -C ₆ -alkoxy, -CO-O-NR ² ₂ , -O-N=CR ² ₂ , -N=CR ² ₂ , -O-NR ² ₂ , -CH(OR ²) ₂ und -O-(CH ₂) _m -CH(OR ²) ₂ , worin die R ¹ in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Haloalkyl, C ₁ -C ₄ -Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C ₂ -C ₆ -Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten, und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R ⁰ O-CHR ⁰ CH(OR ⁰)-C ₁ -C ₆ -alkoxy, worin die R ⁰ unabhängig voneinander C ₁ -C ₄ -Alkyl oder zusammen eine C ₁ -C ₆ -Alkylengruppe und R ⁰ Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl bedeuten, substituiert ist,
30		
35		
40		
45		
50	R ^T	einen Rest der Formel -CO-R, -CS-R, -NR ¹ R ⁰ , -N=CR ^h R ⁱ oder SiR ^a R ^b R ^c , wobei R die genannte Bedeutung hat und R ¹ , R ⁰ , R ^h und R ⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₂ -C ₄ -Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R ¹ und R ⁰ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocycl, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C ₁ -C ₄ -Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und
55		R ^a , R ^b und R ^c unabhängig voneinander C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₂ -C ₄ -Alkynyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,
	Y und Z	unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationstufen,

R ⁴ und R ⁵	<p>vorzugsweise S, SO oder SO₂, oder -NR^e, wobei R^e analog R⁴ definiert ist, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR^aR^bR^c, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₈-Alkyl, Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder</p>
R ⁴ und R ⁵	<p>gemeinsam eine C₂-C₄-Alkylen-kette oder C₂-C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist,</p>
R ⁵	<p>Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyloxy, wie (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyloxy oder unsubstituiertes und substituiertes Phenylcarbonyloxy, oder Hydroxy, -NH-CO-NH₂, -NH-CS-NH₂, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, -NH-Acyl, -NHSO₂-(C₁-C₄-alkyl), C₆-C₁₂-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH-SO₂-Aryl oder NH-Aryl, worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄-)Alkyl, (C₁-C₄-)Alkoxy, (C₁-C₄-)Haloalkyl und (C₁-C₄-)Haloalkoxy substituiert ist,</p>
T	O, S, NR ⁷ , NOR ⁷ oder NO-Acyl,
Q	O oder S,
q	eine ganze Zahl von 0 bis 4,
i	eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,
X _i	unabhängig voneinander O, S, NR ⁷ , N-(A _i -X _i) _q -R
A _i	unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkylen, C ₂ -C ₆ -Alkenylen, C ₂ -C ₆ -Alkynylen, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylen, C ₃ -C ₆ -Cycloalkenylen, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und
R ⁷	unabhängig voneinander H, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₂ -C ₄ -Alkynyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl oder Heteroaryl

bedeuten.

In der Formel (I) und im folgenden können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die Kohlenstoffgerüste mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkynylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkynyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor. Haloalkyl, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z.B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃. Entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise die den genannten Arylresten

entsprechenden Oxy-Reste, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl bzw. Heteroaryl in Heteroaryloxy bedeutet beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc.

5 Substituiertes Aryl bzw. Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy bzw. substituierte bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise ein oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, 10 Mono- und Dialkylamino, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten mit C-Atomen solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2, bevorzugt sind. Bevorzugt sind dabei in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

15 Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z.B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und - Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

20 Ein drei- bis siebengliedriger wie oben beschriebener heterocyclischer Rest ist vorzugsweise von Benzol abgeleitet, wovon mindestens ein CH durch N und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Paare durch NH, S und/oder O ersetzt sind. Der Rest kann benzokondensiert sein. Er ist gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert und wird dann auch als Heterocyclyl bezeichnet. Es kommen insbesondere Reste wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Dioxolanyl, Pyrazolyl, Morpholyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Indolyl, Chinoli- 25 nyl, Pyrimidyl, Azepinyl, Triazolyl, Thienyl und Oxazolyl in Frage.

Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkyl-carbonyl wie (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, Phenyl-carbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z. B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder Alkyl-oxycarbonyl, Phenyl-oxycarbonyl, Benzyloxy-carbonyl, Alkylsulfonyl und andere Reste von organischen Säuren.

Manche Verbindungen der Formel I enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelb- 30 indungen, die in der allgemeinen Formel I nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel I umfaßt.

Die Verbindungen der Formel I, welche von Carbonsäuren abgeleitet sind, können Salze bilden, bei denen der Rest R durch ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeigneten Kations ersetzt wird. Diese 35 Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkali- oder Erdalkalisalze, aber auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen sowie Salze, die als Kationen Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten.

Als Salzbildner eignen sich besonders Metalle und organische Stickstoffbasen, vor allem quartäre Ammoniumbasen. Hierbei kommen als zur Salzbildung geeignete Metalle Erdalkalimetalle, wie Magnesium oder Calcium, vor allem aber Alkalimetalle in Betracht, wie Lithium und insbesondere Kalium und Natrium.

40 Beispiele für zur Salzbildung geeignete Stickstoffbasen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls am Kohlenwasserstoffrest hydroxylierte Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin sowie Methanolamin, Ethanolamin, Propanolamin, Dime- 45 thanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

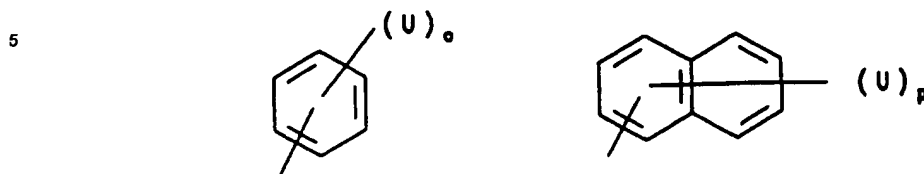
Beispiele für quartäre Ammoniumbasen sind Tetraalkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppen sind, wie das Tetramethylammo- 50 niumkation, das Tetraethylammoniumkation oder das Trimethylethylammoniumkation, sowie weiterhin das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triethylbenzylammoniumkation und das Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumkation.

Besonders bevorzugt als Salzbildner sind das Ammoniumkation und Di- sowie Trialkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituierte (C₁-C₆)-Alkylgruppen darstellen, wie beispielsweise das Dimethylammoniumkation, das Trimethylammoniumkation, das Triethylammoniumkation, das Di-(2-hydroxyethyl)-ammonium- 55 kation und das Tri-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₆-Cycloalkyl, Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder ein Rest der Formel Ar'X', worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,

X O, S, NH, NCH₃ oder NC₂H₅,
Ar einen Rest der Formel



worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino oder C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, und

o eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder

Ar einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin

R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₄-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl ist,

wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkynylthio, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkoxy, Amino, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, (C₁-C₆-Alkoxy)-carbonyl, Reste der Formeln -SiR'₃, -O-NR'₂, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂-C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist, bedeutet oder

Verbindungen, worin

R^T einen Rest der Formel -CO-R, -NR'^qR^q oder -N=CR^hRⁱ, wobei R, R', R^q, R^h und Rⁱ die genannten Bedeutungen haben, bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyloxy, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Reste der Formeln -SiR'₃, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂-C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist.

R^T bedeutet vorzugsweise -CO-R, wobei R die genannte Bedeutung hat, oder -NR'^qR^q oder -N=CR^hRⁱ, worin

R', R^q unabhängig voneinander H, C₁-C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imidazol-1-yl, bzw.

R^h, Rⁱ unabhängig voneinander H, C₁-C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin

R^q und R^q gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl bedeuten,

sowie solche Verbindungen, worin

R^q Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxy, NH-CO-NH₂, -NH-Aryl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin

T O, S oder NR⁷, vorzugsweise O oder NR⁷,

Q O oder S, vorzugsweise O,

q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die

oben angegebene Bedeutung hat,

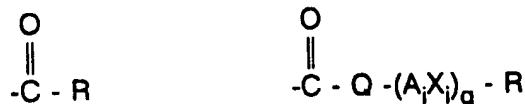
X_i unabhängig voneinander O, S, NR^7 , $N-(A_i-X_i)_q-R$

A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl,

5 R^7 unabhängig voneinander H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Reste der Formel

10



15

oder CN worin R, T, Q, A_i , X_i , und q die genannten Bedeutungen haben, bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide-, Reis- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der in Formel I bzw. deren Salz vor, nach oder

20

gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I oder deren Salzen zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

25

Einige der Verbindungen der allgemeinen Formel I sind bekannt, wie z. B. 2-(Chinolin-8-yl-mercapto)-malonsäurediethylester und 2-(Chinoly-8-mercapto)-acetessigsäureethylester (G. Buchmann, J. prakt. Chem. 1965, 141); 4-Chlor-phenoxymalonsäurediethylester (J. Izv. Sibirsk. Ord. Akad. Nauk. SSSR 1962 (11), 145-8, s. Chem. Abstracts 59: 5051 g (1963)). Ihre Safenerwirkung war aber bisher nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle bisher nicht bekannten Verbindungen der Formel I.

30

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen; siehe beispielsweise EP-A-4433; J. Am. Chem. Soc. 62 (1990) 1154; J. Org. Chem. 36 (1971) 3646; Chem. Abstr. 111 (1988) 133625 q; EP-A-326328; J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 712; Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) 56 (1990) 638; Chem. Abstr. 114 (1991) 42155 g; Chem. Pharm. Bull. 17 (1969) 419; Chem. Lett. 1973, 287; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 50; Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 866; J. Org. Chem. 39 (1974) 1233

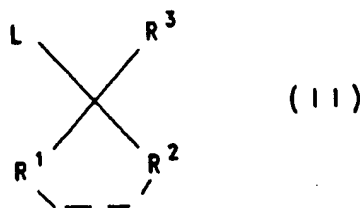
35

und dort zitierte Literatur.

So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man

a) eine Verbindung der Formel $Ar-X-H$, in der Ar und X die bei Formel I genannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel II,

40



45

worin

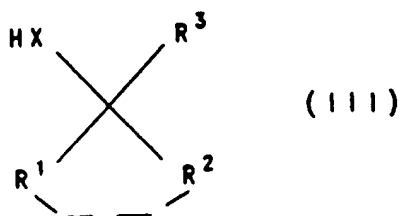
L eine Abgangsgruppe, wie z. B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl, bedeutet und

R^1 , R^2 und R^3 wie bei der genannten Formel I definiert sind, umgesetzt oder

50

b) eine Verbindung der Formel $Ar-W$ mit einer Verbindung der Formel III,

55



5

10

wobei

W

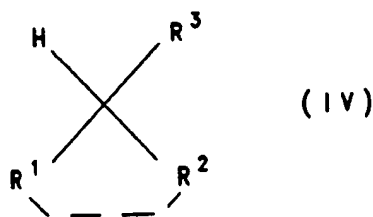
eine Abgangsgruppe, wie z. B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl bedeutet und

Ar, X, R¹, R² und R³

wie bei der genannten Formel I definiert sind, umgesetzt oder

15

c) eine Verbindung der Formel Ar-X-W mit einer Verbindung der Formel IV,



20

25

wobei

W

eine Abgangsgruppe, wie z.B. Chlor, Methansulfonyl, Toluolsulfonyl, Dialkylamino, Diacylamino, Arylthio bedeutet, und

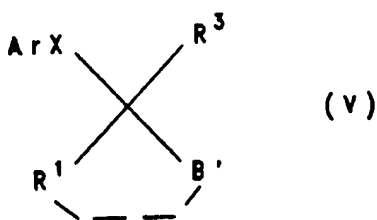
30

Ar, X, R¹, R² und R³

wie bei Formel I definiert sind,

umsetzt oder

d) ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V

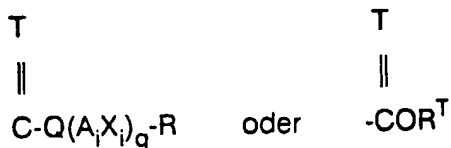


35

40

worin

45

Ar, X, R¹ und R³ wie bei Formel I definiert sind und B' eine Gruppe der Formeln

50

55

oder R¹ und B' miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel -CO-Q¹-D-Q²-CO- bedeuten, wobei T, Q, A_i, X_i, q, R, R^T, Q¹, Q² und D analog den gleichnamigen Resten in Formel I definiert sind, mit Alkoholen oder Mercaptanen umestert.

Die Umsetzungen nach Variante a) erfolgen vorzugsweise in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Methylisobutylketon, Dioxan oder Aceton bei erhöhter Tempera-

tur, insbesondere zwischen 40 und 180 °C in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten, wie z. B. Kaliumcarbonat.

Die Umsetzungen nach Variante b) werden vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln wie Toluol, N,N-Dimethylformamid, Acetonitril, Methylisobutylketon, Dioxan oder Aceton bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen 40 und 180 °C, in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten, wie z. B. Kaliumcarbonat, durchgeführt.

Die Umsetzungen nach Variante c) erfolgen vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid oder in Alkoholen wie Methanol, Ethanol bei Normaltemperatur bis erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen 20 und 100 °C in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethanolat oder Natriumethanolat.

Die Umesterungen bzw. Amidierungen nach Variante d) erfolgen vornehmlich in der Weise, daß eine Verbindung der Formel V in Gegenwart von Titanalkoholaten als Katalysator mit den Alkoholen bzw. den Aminen bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches, umgesetzt wird.

Verbindungen der Formel I reduzieren oder unterbinden phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, die beim Einsatz der Herbizide in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, und können deshalb in üblicher Weise als Antidote oder Safener bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können zusammen mit herbiziden Wirkstoffen oder in beliebiger Reihenfolge ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Herbizide bei Kulturpflanzen zu reduzieren oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen.

Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden. Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen mittels Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidyloxy-pyridincarbonsäurederivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-derivate, Sulfonylharnstoffe, Triazolopyrimidin-sulfonamid-derivate und S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester und -salze, Sulfonylharnstoffe und Imidazolinone.

Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-(C₁-C₄)alkyl-, (C₂-C₄)alkenyl- und (C₃-C₄)alkinylester wie

A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z.B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2601548),

2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2417487),

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),

A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),

2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),

A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Proaquizafop u. Ester),

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und

2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxypropionsäureethylester (s. DE-A-2640730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727),

B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Alkyl, Alkoxyaminocarbonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino.

Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),

1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tri-benuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B. 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazo-sulfuron-methyl),

3-Chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference - Weeds - 1991, Vol. 1, 45 ff.),

B4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

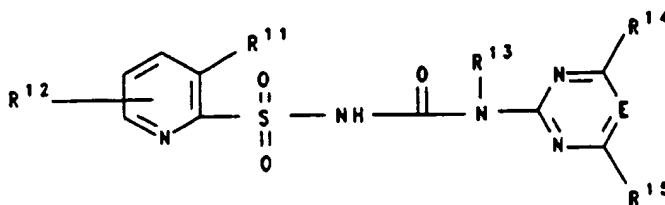
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-0131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990, Sonderheft XII, 489-497),

B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX-E 9636, s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1989, S. 23 ff.),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-4000503 und DE-A-4030577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



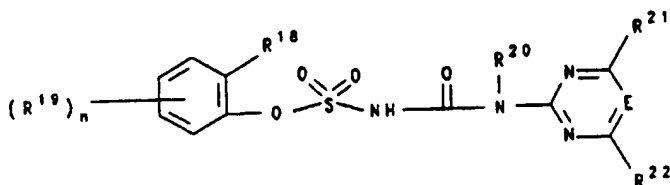
worin

E

R¹¹

CH oder N vorzugsweise CH,
Iod oder NR¹⁶R¹⁷,

- R^{12} H, Halogen, Cyano, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_3 -Haloalkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, (C_1 - C_3 -Alkoxy)- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C_1 - C_3 -alkyl)-amino, C_1 - C_3 -Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO_2 - NR^aR^b oder CO - NR^aR^b , insbesondere H,
 R^a, R^b unabhängig voneinander H, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkenyl, C_1 - C_3 -Alkynyl oder zusammen $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ oder $(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,
 R^{13} H oder CH_3 ,
 R^{14} Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Haloalkyl, vorzugsweise CF_3 , C_1 - C_2 -Haloalkoxy, vorzugsweise $OCHF_2$ oder OCH_2CF_3 ,
 R^{15} C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Haloalkoxy, vorzugsweise $OCHF_2$, oder C_1 - C_2 -Alkoxy, und
 R^{16} C_1 - C_4 -Alkyl und
 R^{17} C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder
 R^{16} und R^{17} gemeinsam eine Kette der Formel $-(CH_2)_3SO_2-$ oder $-(CH_2)_4SO_2$ bedeuten,
 z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonilharnstoff, oder deren Salze,
 B6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



- worin
 E CH oder N, vorzugsweise CH,
 R^{18} Ethoxy, Propoxy oder isopropoxy,
 R^{19} Wasserstoff, Halogen, NO_2 , CF_3 , CN, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder (C_1 - C_3 -Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,
 n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,
 R^{20} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_3 - C_4 -Alkenyl,
 R^{21}, R^{22} unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Haloalkyl, C_1 - C_2 -Haloalkoxy oder (C_1 - C_2 -Alkoxy)- C_1 - C_2 -alkyl, vorzugsweise OCH_3 oder CH_3 , bedeuten,
 z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonilharnstoff, oder deren Salze,
 und andere verwandte Sulfonilharnstoffderivate und Mischungen daraus,
 C) Chloracetanilid-Herbizide wie
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),
 N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor),
 D) Thiocarbamate wie
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate),
 E) Cyclohexandion-Derivate wie
 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester (Alloxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
 2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim), oder
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),
 F) 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroa-rylcarbonsäurederivate wie z.B.
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
 5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr),
 G) Triazolopyrimidinsulfonamidderivate, z. B.
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,
 N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid
 (siehe z. B. EP-A-343 752, US- 4 988 812),
 H) Benzoylcyclohexandionderivate, z. B.
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, s. EP-A-137963),
 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. EP-A-274634),
 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. WO-91/13548),
 J) Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxy-benzoesäure-Derivate` z.B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (EP-A-249 707),
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A-249 707),
 2,6-Bis[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A-321 846),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)-ester (EP-A-472 113)
 und
 K) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester wie S-[N-(4-Chlorphenyl-N-isopropyl-
 carbamoylmethyl)-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilofos).

Die obengenannten Herbizide der Gruppen A bis K sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9. Auflage 1991 oder 8. Auflage 1987 oder in "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben. Imazethamethapyr ist aus Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430-438 bekannt.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide, Reis und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel I ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder Imidazolinone sowie mit Herbiziden vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate festzustellen.

Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais sowie Reis nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide, Mais oder Reis hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel I können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen,

Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel I und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoilylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z.B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel I (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig

oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

- 5 Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u.a. variiert die
- 10 erforderliche Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- 15 a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel I und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der
- 20 Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoilylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der
- 25 Formel I, 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (^RTriton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- 30 e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus

35 einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

10 " ligninsulfonsaures Calcium,

5 " Natriumlaurylsulfat,

40

3 " Polyvinylalkohol und

45 7 " Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

- 50 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus
einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

5	5	"	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
	2	"	oleoymethyltaurinsaures Natrium,
	1	"	Polyvinylalkohol,
10	17	"	Calciumcarbonat und
	50	"	Wasser

15 auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die
so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

20 1. 2-Phenoxymalonsäurediethylester (Beispiel 2 aus Tabelle 1):

22,1 g (160 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 30 ml Aceton suspendiert, mit 7,5 g (80 mmol) Phenol in
100 ml Aceton versetzt und 1 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wurden 15,5 g (80 mmol) 2-
Chlormalonsäurediethylester in 100 ml Aceton zugetropft und das Gemisch 10 h unter Rückfluß gekocht.
25 Man engte im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Methylenchlorid auf. Die organische Phase wurde
mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet
und eingeeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Heptan/Diethylether 2:1) des Rückstandes ergab 15,5
(77 % d. Th.) 2-Phenoxymalonsäurediethylester als farblose Flüssigkeit.

30 2. 2-(3,4-Dichlorphenoxy)-3-keto-butansäureethylester (Beispiel 38 aus Tabelle 1):

13,0 g (80mmol) 3,4-Dichlorphenol und 12,2 g (88 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 400 ml Aceton 30
min auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wurden 15,8 g (96 mmol) 2-Chloracetessigsäureethylester
zugetropft und das Gemisch 8 h unter Rückfluß gekocht. Man engte im Vakuum ein und versetzte den
35 Rückstand mit Wasser. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten
organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographie des Rück-
standes ergab 15,8 g (68% d. Th.) 2- (3,4-Dichlorphenoxy)-3-keto-butansäureethylester als Öl.

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind die obengenannten Herstellungsbeispiele mit weiteren
Beispielen für Verbindungen der Formel I aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt werden.

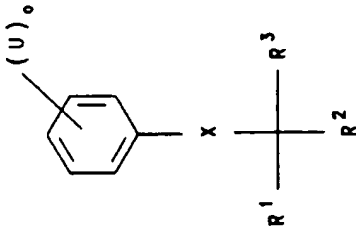
40

45

50

55

Tabelle 1:



Verwendete Abkürzung: Bz = Benzyl

Bsp	X	$(U)_o$	R^1	R^2	R^3	Smp. [°C] (n_D^{30})
1	O	H	COOH	COO-H	H	
2	O	H	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.4902)
3	O	H	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4765)

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
4	O	H	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4700)
5	O	4-Cl	COOH	COOH	H	
6	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5000)
7	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4869)
8	O	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4790)
9	O	4-Cl	COO-CH ₂ CH=CH ₂	COO-CH ₂ CH=CH ₂	H	
10	O	4-Cl	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
11	O	4-Cl	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	H	
12	O	4-Cl	COOH	COOH	CH ₃	
13	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	(1.4920)
14	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	Bz	

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
15	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n _D ²¹ : 1.5162
16	O	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	CO-CH ₃	H	
17	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	
18	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(=NOH)-CH ₃	H	
19	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
20	O	4-Cl	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
21	O	4-Cl	C(=NOH)-CH ₃	C(=NOH)-CH ₃	H	
22	O	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
23	O	4-Cl	CN	CN	H	
24	O	2,4-Cl ₂	COOH	COOH	H	
25	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5139)

Bsp	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
26	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4931)
27	O	2,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4837)
28	O	2,4-Cl ₂	COOH	CO-CH ₃	H	
29	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
30	O	2,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	CO-CH ₃	H	
31	O	2,4-Cl ₂	COONa	CO-CH ₃	H	
32	O	2,4-Cl ₂	COOK	CO-CH ₃	H	
33	O	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
34	O	2,4-Cl ₂	CN	CN	H	
35	O	2,4-Cl ₂	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
36	O	3,4-Cl ₂	COOH	COOH	H	

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (η_D^{30})
37	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5117)
38	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4950)
39	O	3,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4857)
40	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	η_D^{21} : 1.5131
41	O	3,4-Cl ₂	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	CO-CH ₃	H	
42	O	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
43	O	3,4-Cl ₂	CN	CN	H	
44	O	3,4-Cl ₂	CN	COO-C ₂ H ₅	H	
45	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COOH	COOH	H	
46	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

Bsp	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
47	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	
48	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
49	O	2-CH ₃ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
50	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
51	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	
52	O	4-F	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
53	O	4-F	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
54	O	4-Br	COOH	COOH	H	
55	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5160)
56	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	H	(1.4969)

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
57	O	4-Br	COO-CH(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	(1.4877)
58	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
59	O	4-Br	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	(1.5321)
60	O	4-Br	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	CO-CH ₃	H	
61	O	4-Br	CO-CH ₃	CO-CH ₃	H	
62	O	4-Br	CN	COO-C ₂ H ₅	H	
63	O	4-Br	CN	CN	H	
64	O	4-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
65	O	4-CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
66	O	4-OC ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
67	O	4-OC ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
68	O	2-Cl, 4-CF ₃	COOH	COOH	H	
69	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
70	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
71	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
72	O	2-Cl, 4-CF ₃	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
73	O	3-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
74	O	3-I	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
75	O	2-F	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

Bsp	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
76	O	2-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
77	O	2-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
78	O	2-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
79	O	4-NO ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
80	O	2-NO ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
81	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COOH	COOH	H	
82	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
83	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	
84	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	

Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
85	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
86	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	C(NOH)-CH ₃	H	
87	O	2-NO ₂ , 4-Cl	CN	CN	H	
88	O	2-NO ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
89	O	2-NH ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
90	O	2-N(CH ₃) ₂ , 4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
91	S	H	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
92	S	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Kp. (0.1) 140- 145°
93	S	4-Cl	CN	CN	H	
94	S	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

Bsp	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
95	S	2,5-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
96	NH	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	94 - 95
97	NH	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
98	NH	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
99	NH	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
100	NCH ₃	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
101	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
102	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
103	NCH(CH ₃) ₂	4-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
104	NH-NH	4-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

Bsp	X	(U) ₀	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
105	NH-NH	3,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
106	NH-NH	2,4-Cl ₂	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
107	NH-NH	4-Br	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
108	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
109	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5016)
110	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4838)
111	O	3-Cl	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.4779)
112	O	3-Cl	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
113	O	3-Cl	CN	CN	H	

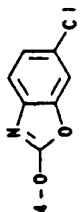
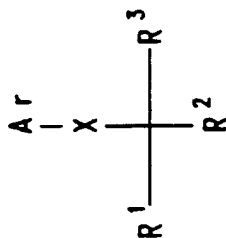
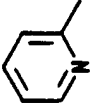
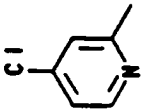
Bsp	X	(U) _o	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
114	O		COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Harz
115	O	.	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	Oil
116	S	4-Cl	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	SC ₆ H ₄ - p-Cl	77 - 80

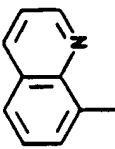
Tabelle 2

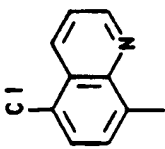


Verwendete Abkürzung: Bz = Benzyl

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
1		O	COOH	COOH	H	
2	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	
3	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
4	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	

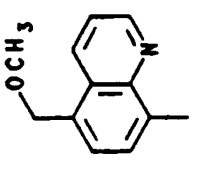
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (η_D^{30})
5	"	O	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
6	"	O	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	COO-C ₈ H ₁₇ (i)	H	
7	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
8	"	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
9	"	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	CO-CH ₃	H	
10	"	O	CN	CN	H	
11	"	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
12		O	COOH	COOH	H	
13	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	

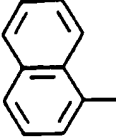
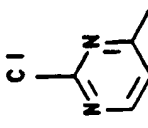
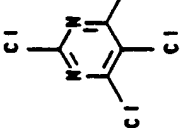
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n_D^{30})
14	"	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
15	"	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
16	"	O	CN	CN	H	
17	"	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
18		O	COOH	COOH	H	147 (Zers.)
19	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5370)
20	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5205)
21	"	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5045)
22	"	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	

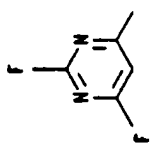
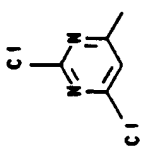
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n_D^{30})
23	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	n_D^{21} : 1.5570
24	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CO-CH ₃	H	Oil
25	*	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
26	*	O	CN	CN	H	
27		O	COOH	COOH	H	226
28	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	77-78
29	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	
30	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	H	(1.5145)

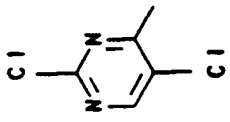
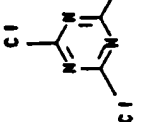
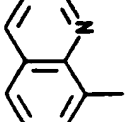
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
31	*	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	(1.5597)
32	*	O	COO-CH(CH ₃) ₂	COO-CH(CH ₃) ₂	H	(1.5344)
33	*	O	COO-C ₄ H ₉ (n)	COO-C ₄ H ₉ (n)	H	
34	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₄ H ₉ (t)	H	
35	*	O	COO-C ₄ H ₉ (t)	COO-C ₄ H ₉ (t)	H	
36	*	O	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	COO-C ₈ H ₁₇ (l)	H	
37	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₅ H ₉ (c)	H	
38	*	O	COO-C ₅ H ₉ (c)	COO-C ₅ H ₉ (c)	H	(1.5519)
39	*	O	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	H	Harz
40	*	O	COO-CH ₂ CH ₂ OH	COO-CH ₂ CH ₂ OH	H	
41	*	O	COO-CH ₂ CF ₃	COO-CH ₂ CF ₃	H	
42	*	O	COOH	COOH	CH ₃	

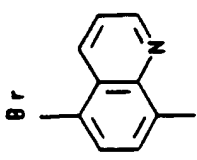
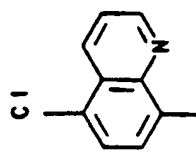
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (η_D^{30})
43	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	
44	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CH ₃	
45	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CH ₃	
46	*	O	COOH	COOH	Bz	
47	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	Bz	
48	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	Bz	
49	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	Bz	
50	*	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	η_D^{21} : 1.5700
51	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ - CH ₃	CO-CH ₃	H	(1.5350)

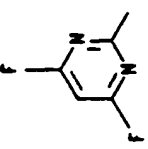
Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
52	*	O	COO-C ₂ H ₅	C(NOH)-CH ₃	H	
53	*	O	COO-C ₂ H ₅	C(OC ₂ H ₅) ₂ -CH ₃	H	
54	*	O	COO-C ₂ H ₅	CN	H	
55	*	O	CN	CN	H	
56		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil
57	*	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	Harz
58	*	O	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	COO-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -CH ₃	H	Harz

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
59		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5508)
60	-	O	COO-C ₂ H ₅	CO-CH ₃	H	
61		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil
62		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n_D^{30})
63		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil
64		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n_D^{30})
65		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5078)
66		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	(1.4890)
67		S	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Oil

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
68	.	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5558)
69		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	82-83
70		O	COO-CH ₃	COO-CH ₃	H	88.5
71	.	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	H	(1.5486)
72	.	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	CH ₃	

Bsp.	Ar	X	R ¹	R ²	R ³	Smp. [°C] (n _D ³⁰)
73	"	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	Br	
74	"	O	COO-CH ₃	COO-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
75	"	O	COO-C ₂ H ₅	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	H	Öl
76	"	O	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	COO-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	
77	"	O	COO-C ₃ H ₇	COO-C ₃ H ₇	H	
78	"	O	COO-CH ₂ CCl ₃	COO-CH ₂ -CCl ₃	H	
79	"	O	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	
80	"	O	COO-C ₅ H ₁₁ (n)	COO-C ₅ H ₁₁ (n)	H	
81		O	COO-C ₂ H ₅	COO-C ₂ H ₅	H	Öl

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

EP 0 582 198 A2

Samen von Weizen und Gerste wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen ausgelegt, im Gewächshaus bis zum 3- bis 4- Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden im Nachlaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Einige Versuchsergebnisse sind in Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3: Safener-Wirkung an Weizen und Gerste

Wirkstoffe	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%]		
	Herbizid	Safener	TA	HV	TD
H1	400	--	40	98	98
	200	--	30	90	95
	100	--	10	80	95
H1 + Bsp.28/Tab 2	400	50	10	20	10
	200	25	0	0	0
	100	12	0	0	0
H6 + Bsp. 31/Tab 2	400	50	10	25	15
	200	25	0	15	0
	100	12	0	0	0
H6 + Bsp. 27/Tab 2	400	100	15	25	20
	200	50	0	10	5
	100	25	0	0	0
H2	1800	--	--	40	--
	900	--	--	10	--
H2 + Bsp. 71/Tab 2	1800	225	--	0	--
	900	112	--	0	--
H3	50	--	70	60	--
	25	--	80	30	--
	12	--	15	20	--
H3 + Bsp 28/Tab 2	50	25	20	10	--
	25	12	10	5	--
	12	6	0	0	--

Wirkstoffe	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%]		
	Herbizid	Safener	TA	HV	TD
H3 + Bsp 71/Tab 2	50	25	15	10	--
	25	12	0	0	--
	12	6	0	0	--
H3 + Bsp 75/Tab 2	50	25	25	20	--
	25	12	5	5	--
	12	6	0	0	--
H3 + Bsp 31/Tab 2	50	25	25	20	--
	25	12	15	10	--
	12	6	0	0	--

Zu Tabelle 3:

Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen;

H1 = Fenoxaprop-P-ethyl
 H2 = Diclofop-methyl
 H3 = 4-Jod-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-ureidosulfonyl]-
 benzoessäuremethylester, Natriumsalz
 HV = Hordeum vulgare (Gerste)
 TA = Triticum aestivum (Weizen)
 TD = Triticum durum (Hartweizen)
 Bsp Nr./Tab Nr. = Safener Nr. aus Tabelle Hr.
 -- = nicht appliziert (bei Safener) bzw. nicht getestet (bei Pflanzenkultur)

Tabelle 4

Safener-Wirkung an Gerste			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		HV
	Herbizid	Safener	
H1	200		85
H1 + Bsp. 27/Tab 2	200	1250	50
H1 + Bsp. 30/Tab 2	200	1250	65
H1 + Bsp. 50/Tab 2	200	1250	30
H1 + Bsp. 64/Tab 2	200	1250	35
H1 + Bsp. 70/Tab 2	200	1250	30
H1 + Bsp. 32/Tab 2	200	1250	50
H1 + Bsp. 75/Tab 2	200	1250	33
H1 + Bsp. 39/Tab 2	200	1250	25
H1 + Bsp. 19/Tab 2	200	1250	60
H1 + Bsp. 51/Tab 2	200	1250	50

Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 2 - 3 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen: siehe Abkürzungen zu Tabelle 3

Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, geringere Schäden völlig aufgehoben.

Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Beispiel 2

Maispflanzen, Unkräuter und Ungräser wurden im Freiland oder im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4- bis 5-Blattstadium herangezogen und nacheinander mit Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I im Nachauflaufverfahren behandelt. Die Wirkstoffe wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wird. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Einige Ergebnisse sind in Tabellen 5 bis 7 zusammengestellt.

Tabelle 5

Safener-Wirkung an Mais (Zea mays)				
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung Mais [%]	
	Herbizid	Safener	Sorte Alois	Sorte Felix
H4	300	--	60	60
	150	--	55	50
	75	--	40	30
	38	--	20	0
H4 + Bsp 28/Tab 2	300	150	30	25
	150	75	10	15
	75	38	0	0
	38	19	0	0
H4 + Bsp 31/Tab 2	300	150	40	30
	150	75	15	10
	75	38	0	0
	38	19	0	0
H5	200	--	50	45
	100	--	40	35
	50	--	30	25
H5 + Bsp. 28/Tab 2	200	100	20	15
	100	50	10	5
	50	25	0	0
H5 + Bsp. 71/Tab 2	200	100	20	20
	100	50	5	10
	50	25	0	0

Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen: siehe Tabelle 3 sowie

H4 = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-oxy-pyridin)-2-carbonsäurebenzylester

H5 = 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
(Imazethapyr)

Tabelle 6: Safener-Wirkung bei Mais (Zea mays)

Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
	Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
H6	80	--	40	5	--
	40	--	20	5	--
	20	--	5	10	--
H6 + Bsp. 71/Tab 2	80	40	10	5	--
	40	20	0	0	--
	20	10	0	0	--

Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
	Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
H6 + Bsp. 70/Tab 2	80	40	20	15	--
	40	20	5	0	--
	20	10	0	0	--
H7	60	--	70	75	--
	30	--	30	40	--
	15	--	10	15	--
	8	--	5	0	--
H7 + Bsp. 71/Tab 2	60	30	20	25	--
	30	15	5	10	--
	15	7,5	0	0	--
	8	4	0	0	--
H7 + Bsp. 70/Tab 2	60	30	25	25	--
	30	15	10	5	--
	15	7,5	0	0	--
	8	4	0	0	--
H8	200	--	65	70	35
	100	--	60	65	10
	50	--	30	55	0
	25	--	15	25	0
H8 + Bsp. 31/Tab 2	200	100	40	25	0
	100	50	20	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0

Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
	Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
H8 + Bsp. 71/Tab 2	200	100	35	30	5
	100	50	15	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0
H8 + Bsp. 75/Tab 2	200	100	40	30	5
	100	50	15	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0
H8 + Bsp. 28/Tab 2	200	100	30	30	0
	100	50	20	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0

30

Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen
 Abkürzungen: siehe Tabelle 3 und wie folgt:
 H6 = 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (DPX-E 9636, Rimsulfuron)
 H7 = 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuron-methyl)
 H8 = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methyl-N-methylsulfonylamino)-2-pyridylsulfonyl]-harnstoff

35

40

Tabelle 7

Safener-Wirkung bei Mais (zea mays)			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung bei Mais [%] Sorte Felix
	Herbizid	Safener	
H8	75	--	75
H8 + Bsp. 50/Tab 2	75	1250	55
H8 + Bsp. 68/Tab 2	75	1250	20
H8 + Bsp. 70/Tab 2	75	1250	55
H8 + Bsp. 19/Tab. 2	75	1250	30

45

50

55

Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 3 Wochen; 4 Wiederholungen
 Abkürzungen: wie in Tabelle 6

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen eingesetzten Verbindungen der Formel I starke Herbizidschäden an den Maispflanzen effektiv reduzieren können. Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und Verbindungen der Formel eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Mais.

Beispiel 3

Reis wurde in Plastiktöpfen ausgesät und im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen angezogen. Nach dem Auflaufen wurden die Töpfe mit Wasser bis zu 2 cm aufgefüllt und diese Anstauhöhe über die gesamte Versuchsdauer eingehalten. Im 3- bis 4-Blattstadium wurden die Pflanzen dann mit den Herbiziden und den Verbindungen der Formel I behandelt.

3 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen auf jede Art von Schädigung durch die Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung und Ausdünnung betrachtet wurde.

Die Ergebnisse der Bonituren zeigen, daß die Safener die Herbizidschäden an Reis effektiv reduzieren. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

20

25

30

35

40

45

Safener-Wirkung bei Reis			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] ORSA
	Herbizid	Safener	
H1	300	--	80
H1 + Bsp. 28/Tab 2	300	1250	35
H1 + Bsp. 27/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 30/Tab 2	300	1250	45
H1 + Bsp. 50/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 64/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 70/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 32/Tab 2	300	1250	35
H1 + Bsp. 75/Tab 2	300	1250	30
H1 + Bsp. 31/Tab 2	300	1250	50
H1 + Bsp. 39/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 19/Tab 2	300	1250	45
H1 + Bsp. 51/Tab 2	300	1250	70
H1 + Bsp. 71/Tab 2	300	1250	40

Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 3 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen: siehe Tabelle 3 und

ORSA = Oryza sativa (Reis)

Mischungen aus Herbiziden und den erfindungsgemäßen Safenern eignen sich also zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis. Die herbizide Wirksamkeit der eingesetzten Herbizide gegen Schädipflanzen wird durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Safener nicht beeinträchtigt; sie entspricht bei den verwendeten Aufwandmengen den Vergleichswerten, wie sie bei der Anwendung der Herbizide alleine erzielt werden.

Beispiel 4

Reis wurde im Gewächshaus in Töpfen in Sandboden ausgesät und bis zu einer Wuchshöhe von 24 - 25 cm herangezogen. Dann wurde der Reis in einen mit Wasser bedeckten Boden verpflanzt und 3 Tage nach dem Verpflanzen mit einem Herbizid oder einer Herbizid/Safener-Kombination mittels Gießapplikation behandelt. Vier Wochen nach der Applikation wurden Pflanzenschäden im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen optisch bonitiert (Ergebnisse siehe Tabelle 9).

Tabelle 9

Safener-Wirkung bei verpflanztem Reis			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		ORSA-T
	Herbizid	Safener	
H9	450	--	50
H9 +	450	225	33
Bsp. 28/Tab 2	450	450	33

Abkürzungen wie in Tabelle 3 und wie folgt:

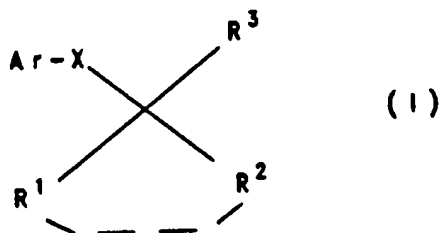
ORSA-T = Oryza sativa (verpflanzte)

H9 = Anilofos

Das Beispiel von Tabelle 4 veranschaulicht die Safener-Wirkung der Verbindungen der Formel (I) bei einem Herbizid, das im Vergleich zu den Herbiziden H1 bis H8 strukturell ganz andersartig ist.

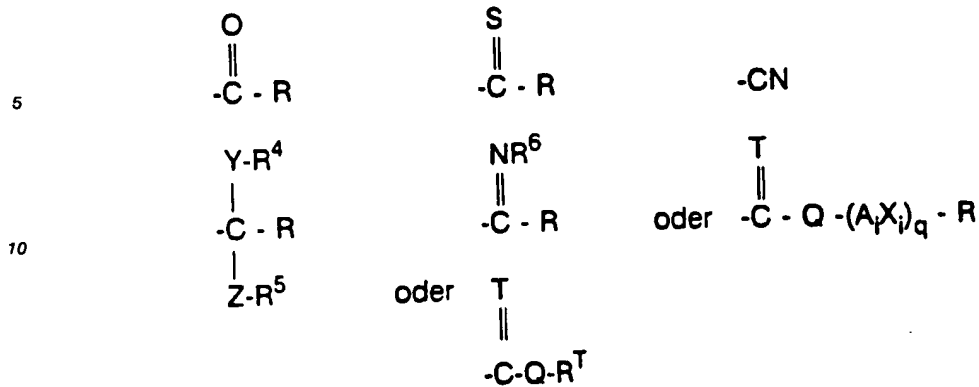
Patentansprüche

1. Kulturpflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wirksame Menge einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I oder deren Salze,



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Reste der Formel

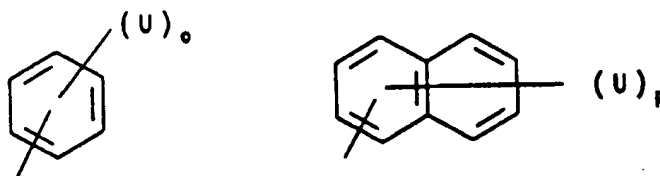


- 5
10
15
- 20
25
30
35
40
45
50
55
- R¹ und R² worin R, R^T, R⁴, R⁵, R⁶, Y, T, Z, Q, A_i, X_i, q wie weiter unten definiert sind, oder miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel
- CO - Q¹ - D - Q² - CO -
- Q¹, Q² worin unabhängig voneinander wie Q definiert sind und
- D eine divalente Gruppe der Formel CR'R'' oder C=O, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,
- R³ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder C₃-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder SiR^aR^bR^c, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder einen Rest der Formel Ar'X'-, worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,
- X O, S, NH-NH oder NR^d, wobei R^d analog R⁴ definiert ist, oder -CH₂O-, -CH₂S-, -CH-(Ar)O- oder -CH(Ar)S-
- Ar einen aromatischen Rest,
- R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und mit gegebenenfalls einer oder mehreren funktionellen Gruppen,
- R^T einen Rest der Formel -CO-R, -CS-R, -NR'R^g, -N=CR^hRⁱ oder SiR^aR^bR^c, wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,
- Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen, oder -NR^e, worin R^e analog R⁴ definiert ist,
- R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy

- loxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy sowie Amino-, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR^aR^bR^c, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁-C₈-Alkyl, Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkoxo, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy sowie Amino-, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder
- R⁴ und R⁵ gemeinsam eine C₂-C₄-Alkylen-kette oder C₂-C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist,
- R⁶ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₆-C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyloxy, Hydroxy, -NH-CO-NH₂, -NH-CS-NH₂, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, -NH-Acyl, -NHSO₂-(C₁-C₄-alkyl), C₆-C₁₂-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH-SO₂-Aryl oder NH-Aryl, worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl und (C₁-C₄)-Haloalkoxy substituiert ist,
- T O oder S, NR⁷, NOR⁷ oder NO-Acyl,
- Q O oder S,
- q eine ganze Zahl von 0 bis 4,
- i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,
- X_i unabhängig voneinander O, S, NR⁷, N-(A_i-X_i)_q-R,
- A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₆-Alkylen, C₂-C₆-Alkenylen, C₂-C₆-Alkinylen, C₃-C₆-Cycloalkylen, C₃-C₆-Cycloalkenylen, Heterocyclylen, Arylen oder Heteroarylen und
- R⁷ unabhängig voneinander H, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl oder Heteroaryl
- bedeuten,
- und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

Ar einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl- bzw. Naphthylrest der Formel



- worin
- (U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C₁-C₈-Haloalkyl, C₁-C₈-Haloalkoxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₁-C₈-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino und C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

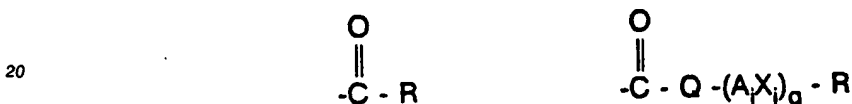
o tuiert ist, bedeuten, und
 p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und
 eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, oder
 Ar einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl,
 5 Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und
 Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der genannten Reste U
 substituiert ist,
 R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl, Heterocy-
 clyl, Phenyl oder Heteroaryl,
 10 wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert
 oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio,
 Nitro, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C₁-C₈-Haloalkyl, C₁-
 C₈-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₁-C₈-Haloalkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-
 Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Reste der Formeln
 15 -NR^{*}R^{***} und -CO-NR^{*}R^{***} und -O-CO-NR^{*}R^{***}, wobei R^{*} und R^{***} in den letztgenannten 3 Resten
 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Benzyl,
 Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3 bis 8-
 gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S
 enthalten und durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, sowie (C₁-C₈-Alkoxy)-
 20 carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)-thiocarbonyl, (C₂-C₈-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₁-C₈-Alkylthio)-carbo-
 nyl, (C₂-C₈-Alkenylthio)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkynylthio)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkinyloxy)-carbonyl,
 Formyl, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonyl, C₁-C₄-Al-
 kylimino, C₁-C₄-Alkoxyimino, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonylamino,
 (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonylamino, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkenyloxy)-carbonyla-
 25 mino, (C₂-C₈-Alkinyloxy)-carbonylamino, (C₁-C₈-Alkyl)-amino-carbonylamino, (C₁-C₆-Alkyl)-
 carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO₂, C₁-C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls
 substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂-C₆-Alkenyl)-carbonyloxy, (C₂-C₆-Alkynyl)-carbony-
 loxy, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonyloxy, (C₂-C₈-Alkenyloxy)-carbonyloxy, (C₂-C₈-Alkinyloxy)-carbo-
 30 nyloxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl,
 Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₆-alkoxy, Phenoxy-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Phe-
 nylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₆-alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C₁-
 C₆-alkyl)-carbonyloxy, wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder
 durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-
 Haloalkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR[']₃, -O-
 35 SiR[']₃, (R['])₃Si-C₁-C₆-alkoxy, -CO-O-NR[']₂, -O-N = CR[']₂, -N = CR[']₂, -O-NR[']₂, -CH(OR['])₂ und
 -O-(CH₂)_m-CH(OR['])₂, worin die R['] in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff,
 C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch
 Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Haloal-
 40 koxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₂-C₆-Alkylenkette und m = 0 bis 6
 bedeuten, und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R^{''}O-CHR^{'''}CH(OR^{'''})-C₁-C₆-alkoxy,
 worin die R^{''} unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen eine C₁-C₆-Alkylengrup-
 pe und R^{'''} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, substituiert ist, bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

45 R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl, wobei
 jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch
 einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-
 Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyloxy, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkoxy,
 Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Reste der Formeln -SiR[']₃, -O-N = CR[']₂, -N =
 50 CR[']₂, worin die R['] in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff,
 C₁-C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂-C₅-Alkylenkette bedeuten, substitu-
 iert ist,
 R^T -CO-R oder -NR^hR^g oder -N = CR^hRⁱ, worin
 Rⁱ, R^g unabhängig voneinander H, C₁-C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit
 55 dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imida-
 zol-1-yl, bzw.
 R^h, Rⁱ unabhängig voneinander H, C₁-C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten,
 R^h und R^g gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl,

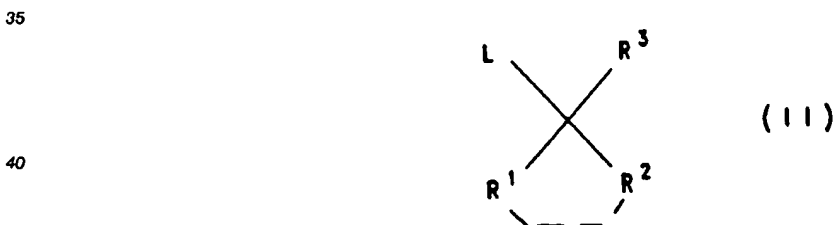
- R^6 C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl oder C_5-C_6 -Cycloalkenyl,
 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, Benzyl, Hydroxy, $NH-CO-NH_2$, $-NH-Aryl$ oder
 C_1-C_4 -Alkoxy,
 T O, S oder NR^7 ,
 5 Q O oder S,
 q eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt,
 X_i unabhängig voneinander O, S, NR^7 , $N-(A_i-X_i)_q-R$,
 A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -
 10 Alkenyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl oder
 R^7 unabhängig voneinander H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, C_5-C_6 -Cycloal-
 kyl,
 bedeuten.

- 15 4. Mittel nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Reste der Formel

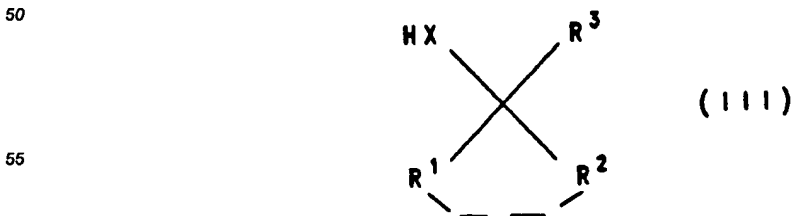


- 25 oder CN
 bedeuten.

5. Verbindungen der Formel I oder deren Salze, wie sie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert
 sind, ausgenommen die bekannten Verbindungen der Formel I oder deren Salze.
 30 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
 daß man
 a) eine Verbindung der Formel $Ar-(X)_n-H$, in der Ar und X die bei Formel I genannte Bedeutung
 haben und $n = 1$ ist, mit einer Verbindung der Formel II,

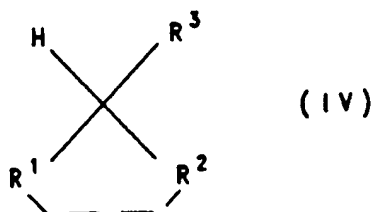


- 45 worin
 L eine Abgangsgruppe bedeutet und
 R^1 , R^2 und R^3 wie bei der genannten Formel I definiert sind, umgesetzt oder
 b) eine Verbindung der Formel $Ar-W$ mit einer Verbindung der Formel III,



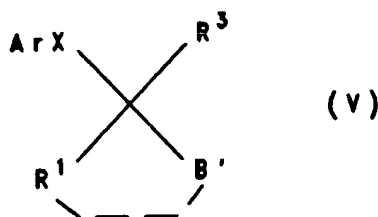
wobei

W eine Abgangsgruppe bedeutet und
Ar, X, R¹, R² und R³ wie bei der genannten Formel I definiert sind, umgesetzt, oder
c) eine Verbindung der Formel Ar-X-W mit einer Verbindung der Formel IV,



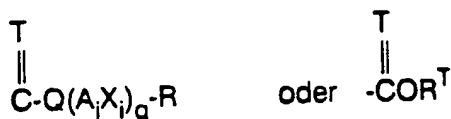
wobei

W eine Abgangsgruppe bedeutet, und
Ar, X, R¹, R² und R³ wie bei Formel I definiert sind,
umsetzt oder
d) ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V



worin

Ar, X, R¹ und R³ wie bei Formel I definiert sind und B¹ eine Gruppe der Formeln



oder R¹ und B¹

miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel -CO-Q¹-D-Q²-CO- bedeuten, wobei T, Q, A_i, X_i, q, R, R^T, Q¹, Q² und D analog den gleichnamigen Resten in Formel I definiert sind, mit Alkoholen oder Mercaptanen umestert.

7. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden.
8. Selektives herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Herbizide und einen oder mehrere Safener der Verbindungen der Formel I oder deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
9. Selektives herbizides Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe enthaltend Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidyloxy-pyridin-carbonsäure-Derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-derivate, Sulfonylharnstoffe sowie Triazolopyrimidin-

sulfonamid-derivate sowie S-(N-Aryl-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid 1:10 bis 10:1 beträgt.

5

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 99 Gewichtsprozent Wirkstoff der Formel I oder dessen Salz bzw. des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-% eines Tensides enthält.

10

12. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

15

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen, Reis-pflanzen oder Maispflanzen sind.

20

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I oder deren Salz in einer Aufwandmenge von 0,001 bis 5 kg/ha Aktivsubstanz und einem Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid von 1:10 bis 10:1 appliziert werden.

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 198 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112074.5**

(22) Anmeldetag: **28.07.93**

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 69/712**, C07C 69/716,
A01N 39/02, C07D 215/26,
A01N 43/42, C07C 323/62,
C07D 263/58, C07D 239/34,
A01N 43/54, C07C 67/31,
A01N 25/32

(30) Priorität: **01.08.92 DE 4225493**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.94 Patentblatt 94/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **05.04.95 Patentblatt 95/14**

(71) Anmelder: **Hoechst Schering AgrEvo GmbH**
Gerichtstrasse 27
D-13342 Berlin (DE)

(72) Erfinder: **Holdgrün, Xenia, Dr.**
Hasenpfad 1-3
D-65830 Kriftel/Taunus (DE)
Erfinder: **Willms, Lothar, Dr.**
Lindenstrasse 17
D-56204 HILLScheid (DE)
Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**
Doorner Strasse 53d
D-63456 Hanau (DE)
Erfinder: **Trinks, Klaus, Dr.**
Wingertstrasse 22
D-65439 Flörsheim am Main (DE)
Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**
Eichenweg 26
D-65817 Eppstein/Ts. (DE)

(54) **Substituierte (Hetero-)Arylverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener.**

(57) Verbindungen der Formel I und deren Salze, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Safener zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

EP 0 582 198 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 2074

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	EP-A-0 154 153 (HOECHST AG) ---	1	C07C69/712 C07C69/716
X	US-A-3 928 602 (DAG WILHELM BARTHOLD) * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 19 * * Spalte 5 - Spalte 6; Beispiele 1-3; Tabelle I * * Spalte 9 - Spalte 12; Ansprüche *	5,6	A01N39/02 C07D215/26 A01N43/42 C07C323/62 C07D263/58 C07D239/34 A01N43/54 C07C67/31 A01N25/32
X	FR-A-1 465 584 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * Seite 1, linke Spalte, Absatz 4 - rechte Spalte, Absatz 2 * * Seite 2; Beispiele 2,3 * * Seite 4; Ansprüche * -----	5,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		8. Februar 1995	Kinzinger, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	